

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Said constituent which is a constituent suitable for deoxidizing and is characterized by including the mixture of at least one ethylene and the copolymer of the bent annular alkylene, and (a) (b) transition metal catalyst.

[Claim 2] A constituent given in the 1st term of a claim characterized by mixture containing at least one photoinitiator compound further.

[Claim 3] A constituent given in the 1st term of a claim characterized by mixture containing at least one diluent polymer further.

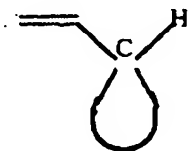
[Claim 4] A constituent given in the 2nd term of a claim characterized by mixture containing at least one diluent polymer further.

[Claim 5] A constituent given in the 1st term of a claim to which cyclopentene is characterized by about 1 - % of about 15-mol the thing for which amount existence is recognized of a copolymer.

[Claim 6] A constituent given in the 1st term of a claim to which a copolymer is characterized by about 1.5 to 5 polydispersity, and having the melt index ratio (I10/I2) of about 7 at least at least.

[Claim 7] A constituent given in the 1st term of a claim characterized by the copolymer of ethylene and cyclopentene containing the terpolymer of ethylene, cyclopentene, and one another comonomer.

[Claim 8] One another comonomer is a formula. : [Formula 1]



(Inside of a formula [Formula 2])



They are a **** permutation or a permutation C6-12 non-aromatic ethylene partial saturation alicyclic radical. A constituent given in the 7th term of a claim characterized by coming out and including the vinyl partial saturation alicyclic monomer expressed.

[Claim 9] A constituent given in the 1st term of a claim characterized by the bent annular alkylene containing cyclopentene.

[Claim 10] A constituent given in the 1st term of a claim characterized by the bent annular alkylene containing cyclobutene.

[Claim 11] A constituent given in the 1st term of a claim characterized by the bent annular alkylene containing a cyclo heptene.

[Claim 12] A constituent given in the 1st term of a claim characterized by the bent annular alkylene containing

cyclooctane.

[Claim 13] A constituent given in the 1st term of a claim characterized by the bent annular alkylene containing cyclo nonene.

[Claim 14] It is the deoxidation approach by the film or the constituent of the gestalt of wrapping. (a) The step which forms the constituent containing the mixture of at least one ethylene-cyclopentene copolymer and (i) (ii) transition metal catalyst, (b) The step which forms said constituent so that it may become some of wrapping or films [at least], and (c) -- said approach characterized by including the chemical rays which have the wavelength of 200-750nm for said wrapping or film, or the step put to an about 2KGy electron beam line at least.

[Claim 15] An approach given in the 14th term of a claim characterized by a constituent containing at least one photoinitiator compound further.

[Claim 16] An approach given in the 14th term of a claim characterized by a constituent containing at least one diluent polymer further.

[Claim 17] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 1st term of a claim.

[Claim 18] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 2nd term of a claim.

[Claim 19] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 3rd term of a claim.

[Claim 20] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 4th term of a claim.

[Claim 21] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 5th term of a claim.

[Claim 22] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 6th term of a claim.

[Claim 23] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 7th term of a claim.

[Claim 24] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 8th term of a claim.

[Claim 25] They are said packaging goods characterized by being the packaging goods of the gestalt of hard [which has at least one layer], half rigidity, or film goods, and forming at least one aforementioned layer from the blend which is in contact with the internal cavity of said packaging goods, and contains the constituent of a publication in the 9th term of a claim.

[Claim 26] Packaging goods of the gasket gestalt formed from the blend which contains the constituent of a publication in the 1st term of a claim.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-504042

(P2003-504042A)

(43) 公表日 平成15年2月4日 (2003.2.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

A 2 3 L 3/3463

A 2 3 L 3/3463

3 E 0 6 7

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/28

3 E 0 8 6

B 6 5 D 65/02

B 6 5 D 65/02

E 4 B 0 2 1

81/26

81/26

K 4 F 1 0 0

R

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2001-508827(P2001-508827)

(86) (22) 出願日 平成12年6月26日 (2000.6.26)

(85) 翻訳文提出日 平成14年1月8日 (2002.1.8)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 1 7 5 5 4

(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 0 3 5 2 1

(87) 国際公開日 平成13年1月18日 (2001.1.18)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 3 5 0 , 3 3 6

(32) 優先日 平成11年7月9日 (1999.7.9)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 クライオバック・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・
29334、ダンカン、ビー・オー・ボックス
ス・464、ロジャーズ・ブリッジ・ロー
ド・100

(72) 発明者 バンスレーベン、ドナルド・エイ
アメリカ合衆国、メリーランド・21044、
コロンビア、ハーブーン・ヒル・10616

(72) 発明者 オブズコ、スラボミール
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・
29334、ダンカン、ローリング・バイン
ズ・レイン・447

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱酸素組成物

(57) 【要約】

(1) 少なくともエチレンと歪んだ環状アルキレン (好ましくは、シクロペンテン) のコポリマー、(11) 遷移金属触媒、(111) 好ましくは光開始剤、及び (1v) 任意にポリマー希釈剤からなる酸素を捕集し得る組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脱酸素するのに適した組成物であって、(a)少なくとも1つのエチレン及び歪んだ環状アルキレンのコポリマーと(b)遷移金属触媒との混合物を含むことを特徴とする前記組成物。

【請求項2】 混合物が更に少なくとも1つの光開始剤化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項3】 混合物が更に少なくとも1つの希釈剤ポリマーを含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項4】 混合物が更に少なくとも1つの希釈剤ポリマーを含むことを特徴とする請求の範囲第2項に記載の組成物。

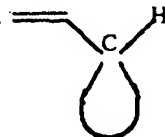
【請求項5】 シクロペンテンがコポリマーの約1～約15モル%の量存在することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項6】 コポリマーが少なくとも約1.5～5の多分散性及び少なくとも約7のメルトインデックス比(I_{10} / I_2)を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項7】 エチレンとシクロペンテンのコポリマーがエチレンとシクロペンテンと1つの別のモノマーのターポリマーを含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項8】 1つの別のモノマーが式：

【化1】



(式中、

【化2】



は未置換もしくは置換 C_{6-12} 非芳香族エチレン不飽和脂環式基である)
で表されるビニル不飽和脂環式モノマーを含むことを特徴とする請求の範囲第7
項に記載の組成物。

【請求項9】 歪んだ環状アルキレンがシクロペンテンを含むことを特徴と
する請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項10】 歪んだ環状アルキレンがシクロブテンを含むことを特徴と
する請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項11】 歪んだ環状アルキレンがシクロヘプテンを含むことを特徴
とする請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項12】 歪んだ環状アルキレンがシクロオクテンを含むことを特徴
とする請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項13】 歪んだ環状アルキレンがシクロノネンを含むことを特徴と
する請求の範囲第1項に記載の組成物。

【請求項14】 フィルムまたは包装材料の形態の組成物による脱酸素方法
であって、

(a) (i)少なくとも1つのエチレンーシクロペンテンコポリマーと(ii)遷移金
属触媒との混合物を含む組成物を形成するステップ、

(b) 前記組成物を包装材料またはフィルムの少なくとも一部となる様に形成す
るステップ、及び

(c) 前記包装材料またはフィルムを200～750nmの波長を有する化学線
または少なくとも約2キログレイの電子ビーム線に曝すステップ
を含むことを特徴とする前記方法。

【請求項15】 組成物が更に少なくとも1つの光開始剤化合物を含むこと
を特徴とする請求の範囲第14項に記載の方法。

【請求項16】 組成物が更に少なくとも1つの希釈剤ポリマーを含むこと

を特徴とする請求の範囲第14項に記載の方法。

【請求項17】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第1項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項18】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第2項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項19】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第3項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項20】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1つの層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第4項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項21】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第5項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項22】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第6項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項23】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第7項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項24】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第8項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項25】 少なくとも1層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも1層は前記包装物品の内部キャビティに接しており、請求の範囲第9項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする前記包装物品。

【請求項26】 請求の範囲第1項に記載の組成物を含むブレンドから形成されるガasket形態の包装物品。

【発明の詳細な説明】**【0001】****(発明の分野)**

本発明は酸素感受性製品、特に食品及び飲料を含む環境から酸素を捕集（脱酸素）するのに有用な組成物に関する。より具体的には、前記脱酸素組成物は歪んだ環状アルキレン化合物から誘導されるモノマー単位を有するポリマー、遷移金属化合物及び任意に光開始剤を含有する。

【0002】**(発明の背景)**

酸素感受性製品の酸素への暴露を制限すると、多くの製品の品質及び貯蔵寿命は維持、向上される。例えば、包装システムにおいて酸素感受性食品の酸素への暴露を制限することにより、前記食品の品質を維持し、腐敗を遅らすことができる。更に、前記包装により、製品はより長く貯蔵され、よって廃棄及び補充にかかるコストが低減される。

【0003】

食品包装業界では、酸素暴露を制限するために幾つかの方法が開発された。一般的方法には、被包装物品または包装材料以外の何らかの手段により（例えば、脱酸素サッシェを使用して）包装環境内の酸素を消費する方法；パッケージ内に低酸素環境を作成する方法（例えば、改質大気包装（MAP）及び真空包装）；及び酸素が包装環境に進入するのを防止する方法（例えば、バリアーフィルム）が含まれる。

【0004】

脱酸素組成物を収容しているサッシェは、第二鉄状態に酸化する第一鉄組成物、吸収剤上に不飽和脂肪酸塩及び／または金属-ポリアミド複合体を含有し得る。このサッシェの欠点は、（パッケージにサッシェを挿入するために）追加の包装ステップを必要とすること、サッシェが破れたときに被包装品が汚染される可能性があること、及び消費者が食べる危険があることが挙げられる。

【0005】

脱酸素材料を包装構造体に直接配合することもされてきた。この方法（以下、

「活性酸素バリアー」と呼ぶ)は包装中一定の脱酸素効果を発揮し得、パッケージの壁を介して通過した酸素を捕捉、捕集し、よってパッケージ中の酸素レベルをできるだけ最低レベルに維持する手段を提供し得る。活性酸素バリアーはパッケージの一部として無機粉末及び／または塩を配合することにより形成されてきた。しかしながら、前記粉末及び／または塩を配合すると包装材料の透明性及び機械的特性(例えば、引裂強さ)を劣化する恐れがあり、薄いフィルムを所望するときには特に加工が複雑となり得る。また、前記化合物及びその酸化生成物は容器中の食品により吸収され得、その結果食品はヒトの消費に関する政府標準規格を満たさなくなることがあり得る。

【0006】

遷移金属触媒及びポリマー100gあたり0.01~10当量のエチレン二重結合を有するエチレン不飽和炭化水素ポリマーを含有する脱酸素組成物が公知である。しかしながら、前記ポリマーは非晶質であるために可撓性包装材料を作成するために通常使用されているフィルム形成性半結晶性ポリマーとブレンドしたり加工することが困難であり得る。

【0007】

遷移金属と共にエチレン不飽和化合物の有効な脱酸素活性の開始を促進するために光開始剤を使用することも公知である。脱酸素ポリマーとフィルム形成性ポリマーの相容性が悪いために、ブレンド中の脱酸素ポリマーの量を制限しなければならず、生じた組成物は加工しにくい。

【0008】

優れた脱酸素特性を与えるために、遷移金属触媒と共にエチレンと少なくとも1つのビニル不飽和脂環式モノマー(好ましくは、ビニルシクロヘキセン)のコポリマーを使用することは公知である。しかしながら、重合前に、ビニルシクロヘキセンモノマーは取り扱いにくく、ひどく不快な臭いを有する。

【0009】

理想的には、脱酸素組成物中に使用するためのポリマー材料は良好な加工特性を示し、直接有用な包装材料に形成され得るかまた包装材料を作成するために通常使用されているポリマーと高い相容性を有していなければならない、被包装品の

色、味または臭いを損ねる副生成物を生成してはならない。最適には、前記組成物から形成される包装材料は十分に脱酸素した後もその物理的特性を維持し得る。

【0010】

(発明の要旨)

簡単に説明すると、本発明は (i) 少なくともエチレンと歪んだ環状アルキレン (好ましくは、シクロペンテン) のコポリマー、(ii) 遷移金属触媒、(iii) 任意に光開始剤、及び (iv) 任意にポリマー希釈剤を含む脱酸素組成物に関する。前記組成物は高度の加工性を示し、包装材料を形成する際に使用される一般的ポリマーと十分に相容性であり、酸素感受性製品を包装するために使用されるフィルムまたは物品の一部でありながら有意な脱酸素能力を示し、被包装品の臭い、色及び/または味を損なう恐れがある官能的副生成物を殆ど生成しないことが判明した。

【0011】

他の態様で、本発明は、前記組成物を含むブレンドから形成される層を少なくとも1つ有する物品並びに前記組成物を含むブレンドから形成される層を少なくとも1層有する包装物品を該組成物を活性化するために化学線または電子ビーム線に暴露する脱酸素方法を提供する。

【0012】

本明細書中、反対の意味が示されていない限り以下の定義を適用する。

【0013】

「ポリマー」は1つ以上のモノマーの重合生成物を意味し、ホモポリマー及びコポリマーが含まれる。

【0014】

「コポリマー」は2つ以上の異なるモノマーの重合生成物を意味する。

【0015】

「(メタ) アクリレート」はアクリレートまたはメタアクリレートを意味する。

【0016】

「光開始剤」は化学線により活性化したときに別の化合物中の1つ以上の性質（例えば、脱酸素）の開始を強化及び／または促進して、誘導期間の短縮及び／または全システムの酸素吸収率の増加をもたらす化合物を意味する。

【0017】

「誘導期間」は化学線の暴露に始まり1つ以上の有用な性質（例えば、脱酸素）が発現されるまでの時間の長さを意味する。

【0018】

「酸化防止剤」はポリマーの酸化分解及び／または架橋を抑制して、例えばポリマーの有用寿命を延長させる、加工中（例えば、押出し、コーティング、ラミネーション等）ポリマー含有組成物を安定化させる及び／または（化学線または電子ビーム線に暴露する前の）組成物の貯蔵寿命を延長させることができる物質を意味する。

【0019】

（例示実施態様の詳細説明）

本発明の脱酸素組成物は、歪んだ環状アルキレン（好ましくは、シクロペンテン）から誘導されるモノマー単位を含むポリマーを1つ以上含む。このポリマーは、包装フィルムまたはラミネート構造物を製造する際に慣用されているポリマー（例えば、ポリオレフィン等）と十分に相容性であり、良好な加工特性を有する組成物が得られるように十分な結晶性を有する。

【0020】

上記したように、多くの従来の脱酸素化合物は酸素とある種のエチレン不飽和炭化水素中の炭素-炭素二重結合との反応を利用している。本発明は、歪んだ環状アルキレンに由来するモノマー単位には前記二重結合が存在しない点で従来技術と異なる。その代わりに、モノマー単位の歪んだ構成により大気酸素と反応し得る。エチレン/シクロペンテンコポリマーは、官能的に重要な副生成物を生成することなく優れた脱酸素性を与えることが判明した。エチレン/シクロブテンコポリマーも本発明の範囲内である。シクロヘキセン由来のモノマー単位は、重合中所望の反応性を与えるほど十分に歪んでいない。シクロプロピレンから誘導されるモノマー単位は商業的用途のために十分安定であると見做されない。しか

しながら、シクロヘプテン、シクロオクテン及びシクロノネン由来のモノマー単位は脱酸素性を与えるのに十分に（シクロブテン及びシクロペンテンのように内向きではなく外向きに）歪んでいる。1環あたり10個以上の炭素原子を含む環状アルキレンは本発明の範囲内でない。なぜならば、これらはかなり自由に本質的に歪んでいない形態にねじれるからである。

【0021】

任意に、本発明のポリマー成分の環状アルキレンは1つ以上の置換基を含み得る。好ましい置換基はC₁₋₁₂ アルキル基であるが、他の置換基も使用し得る。

【0022】

本発明の範囲には、本発明のポリマー成分の歪んだ環状アルキレンモノマー単位から誘導される脱酸素性及び他のソースから誘導される脱酸素性の組合せも含まれる。これらの組合せは、本発明のポリマー成分を以下に詳記するように脱酸素性を有する1つ以上の追加のポリマー成分とブレンドすることにより、または本発明のポリマー成分に脱酸素性を与える追加のモノマー単位を配合することにより達成され得る。例えば、本発明のポリマー成分をエチレン不飽和炭素—炭素二重結合を有するモノマー単位と併用することにより、酸素反応のための更なる別のサイトが得られる。下記実施例では本発明のポリマー成分へのビニルシクロヘキセンモノマー単位の配合を例示しているが、脱酸素性を与える他のモノマー単位も使用し得る。前記モノマー単位は通常非共役ジエンとして特徴付けられ、例えばオクタジエン、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン等である。

【0023】

ポリマー成分は、フィルムまたは他の好適な包装材料（例えば、バッグまたはパウチ）に形成され得る。前記ポリマー成分はフィルム（すなわち、このフィルムは例えばガスバリアー層、シール層等を有する多層フィルムであり得る）の1つ以上の層を形成するための単一ポリマー材料として使用され得、他の脱酸素性ポリマー物質（例えば、ポリブタジエン）とブレンドされ得、または包装フィルム材料の形成に有用であるとして公知であり且つしばしば得られたフィルムをよ

り可撓性及び／または加工性とし得る1つ以上の希釈剤ポリマーとブレンドされ得る。好適な希釈剤ポリマーには、ポリエチレン（例えば、低密度ポリエチレン、極低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及び線状低密度ポリエチレン）、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET））、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、エチレンコポリマー（例えば、エチレン／酢酸ビニルコポリマー、エチレン／アルキル（メタ）アクリレートコポリマー、エチレン／（メタ）アクリル酸コポリマー）、アイオノマーが含まれるが、これらに限定されない。異なる希釈剤ポリマーのブレンドも使用し得る。

【0024】

通常、前記希釈剤ポリマーは半結晶性材料である。有利には、本発明の組成物のポリマー成分は周囲条件で結晶または半結晶性であり得、従って前記希釈剤ポリマーと特に相容性であり得る。特定の希釈剤ポリマーの選択は製造しようとする物品及びその最終用途にかなり依存する。例えば、製造した物品の透明性、清浄性、バリアー性、機械的特性及び／またはテクスチャーを与えるようなある種のポリマーは当業者に公知である。

【0025】

ポリマー成分と一緒に、本発明の脱酸素組成物は脱酸素剤触媒として遷移金属化合物を含む。遷移金属触媒は、周期表の第1、第2または第3遷移元素系列から選択される金属を含む塩であり得る。金属は好ましくはRh、Ru、またはSc～Cu系列（すなわち、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCu）元素の1つであり、より好ましくはMn、Fe、Co、Ni及びCuの少なくとも1つ、最も好ましくはCoである。前記塩に対する好適なアニオンには、塩素、酢酸、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸及びナフテン酸アニオンが含まれるが、これらに限定されない。代表的な塩には2-エチルヘキサン酸コバルト（II）、オレイン酸コバルト及びネオデカン酸コバルト（II）が含まれる。（金属塩はアイオノマーであってもよく、この場合ポリマー対イオンが使用される。）

包装物品を形成する際に使用する場合、本発明の脱酸素組成物は上記ポリマー

及び遷移金属触媒のみを含み得る。しかしながら、更に脱酸素性の開始を促進し、コントロールするために光開始剤を添加することができる。脱酸素組成物に光開始剤またはそのブレンドを添加することが好ましく、酸化防止剤が加工及び貯蔵中の組成物の早期酸化を防止するために添加されているときには特に好ましい。

【0026】

好適な光開始剤は当業者に公知である。例えば、援用により本明細書に含まれるとする国際特許出願公開第97/07161号パンフレット、同97/44364号パンフレット、同98/51758号パンフレット及び同98/51759号パンフレットを参照されたい。好適な光開始剤の特定例には、ベンゾフェノン及びその誘導体、例えばメトキシベンゾフェノン、ジメトキシベンゾフェノン、ジメチルベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノン、アリルオキシベンゾフェノン、ジアリルオキシベンゾフェノン、ドデシルオキシベンゾフェノン、ジベンゾスベロン、4, 4'-ビス(4-イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、トリベンゾイルトリフェニルベンゼン、トリトルオイルトリフェニルベンゼン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン；アセトフェノン及びその誘導体、例えばo-メチルアセトフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、バレロフェノン、ヘキサノフェノン、 α -フェニルブチロフェノン、p-モルホリノプロピオフェノン；ベンゾイン及びその誘導体、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾイントラヒドロピラニルエーテル、4-o-モルホリノデオキシベンゾイン；置換及び未置換アントラキノン、 α -テトラロン、アセナフテンキノン、9-アセチルフェナントレン、2-アセチルフェナントレン、10-チオキサントノン、3-アセチルフェナントレン、3-アセチルインドール、9-フルオレノン、1-インダノン、1, 3, 5-トリアセチルベンゼン、チオキサントネン-9-オン、イソプロピルチオキサントネン-9-オン、キサントネン-9-オン、7-H-ベンゾ[d e]アントラセン-7-オン、1'-アセトナフトン、2'-アセトナフトン、アセトナフトン、ベンゾ[a]アントラセン-7, 12-ジオン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、

α , α -ジエトキシアセトフェノン、 α , α -ジブトキシアセトフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル（ジフェニルスルフィド）等が含まれるが、これらに限定されない。一重酸素発生性光増感剤（例えば、ローズベンガル、メチレンブルー及びテトラフェニルポルフィン）及びポリマー開示剤（例えば、ポリ（エチレン-酸化炭素）及びオリゴ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノン〕も使用し得る。しかしながら、光開始剤は通常より迅速且つより効率的な開始を与えるので好ましい。化学線を使用するときにはより長い波長で開始し得る。なぜならば、長波長は発生させるのにより安価であり且つ短い波長よりも有害な副作用が少ないからである。

【0027】

光開始剤を存在させるときには、光開始剤は放射線に曝したときに本発明の組成物による脱酸素の開始を強化及び／または促進し得る。使用する光開始剤の最適量はポリマー中に存在する歪んだ環状アルキレンから誘導されるモノマー単位の量及び種類、使用する放射線の波長及び強度、使用する酸化防止剤の種類及び量、並びに使用する光開始剤の種類に依存する。光開始剤の量は脱酸素組成物の使用方法にも依存し得る。例えば、光開始剤含有組成物が使用する放射線に対してやや不透過性である他の層をその下を含むフィルム層中に存在するならば、より多くの開始剤が必要とされる。しかしながら、多くの用途のために使用される光開始剤の量は組成物の全量の約0.01～約10重量%である。脱酸素は、下記するように本発明の組成物を含む物品を化学線または電子ビーム線に曝すことにより開始され得る。

【0028】

配合及びフィルム形成中の成分の劣化を遅らすために1つ以上の酸化防止剤を本発明の脱酸素組成物に配合し得る。前記酸化防止剤は照射の非存在下で脱酸素活性が発揮される誘導期間を延長させるが、脱酸素性が要求されるときに層または物品（及び配合した光開始剤）に放射線を暴露させることができる。好適な酸化防止剤には、2, 6-ジ（*t*-ブチル）-4-メチルフェノール（BHT）、2, 2'-メチレンビス（6-*t*-ブチル-*p*-クレゾール）、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジラウリルチオジブ

ロピンネート等が含まれる。

【0029】

酸化防止剤を本発明の組成物の一部として配合するとき、前記酸化防止剤は好ましくは脱酸素組成物の成分及び生じたブレンド中に存在する他の物質が配合及び加工中に酸化されるのを防止する量で存在する。しかしながら、その量は脱酸素が開始した後生じた層、フィルムまたは物品の脱酸素活性を妨害する量未満であることが好ましい。所与の組成物での必要量は該組成物中に存在する成分、使用する特定酸化防止剤、成形物品を形成するために使用される熱加工の程度及び量、並びに脱酸素を開始するために適用される放射線の量及び波長に依存し得る。通常、酸化防止剤は組成物の全量の約0.01～約1重量%の量で使用される。

【0030】

本発明の脱酸素組成物中に配合され得る他の添加剤には、充填剤、顔料、染料、安定剤、加工助剤、可塑剤、難燃剤、防曇剤、粘着防止剤等が含まれるが、必ずしもこれらに限定されない。

【0031】

本発明の脱酸素組成物中に使用される成分の量により、該組成物の用途及び有効性が影響され得る。すなわち、ポリマー、遷移金属触媒、並びに任意の光開始剤、酸化防止剤、ポリマー希釈剤、添加剤等の量は所望の物品及びその最終用途に応じて変更し得る。例えば、上記ポリマーの主な機能の1つは脱酸素中酸素と不可逆的に反応することであり、遷移金属触媒の主な機能はこのプロセスを促進することである。よって、存在するポリマーの量は組成物の脱酸素能力（すなわち、組成物が消費し得る酸素の量）にかなり影響を及ぼし、遷移金属触媒の量は酸素消費率及び誘導期間に影響を及ぼす。

【0032】

本発明の組成物は、慣用されているエチレン不飽和ポリマーを含む組成物に比して良好な加工性及び相容性を有していながら、所望の率及び能力で脱酸素性を示すことができる。よって、本発明の組成物は、それ自体または希釈剤フィルム形成性ポリマー（例えば、ポリオレフィン等）とのブレンドとして容易に製造、

加工され得る包装材料またはフィルムを形成するために使用することができる。
更に、本発明の脱酸素組成物は、パッケージに収容されている製品の色、味及び／または臭いを実質的に損なうことなくパッケージキャビティ内の酸素を消費、欠乏させると考えられる。

【0033】

本発明の組成物中に含有されるポリマー成分の量は、組成物または該組成物から形成される層の約1～ほぼ100重量%、好ましくは約5～約97.5重量%、より好ましくは約10～95重量%、一層好ましくは約15～約92.5重量%、更に好ましくは約20～約90重量%の範囲であり得る。典型的には、遷移金属触媒の量は金属含量のみ（リガンド、対イオン等を除く）に基づいて脱酸素組成物の0.001～1重量%であり得る。1つ以上の他の脱酸素化合物及び／または希釈剤ポリマーを組成物の一部として使用するときには、前記した他の材料は脱酸素組成物の99重量%くらい多くの量、好ましくは最高約75重量%を占め得る。通常使用される他の添加剤は脱酸素組成物の10重量%以下、好ましくは約5重量%以下しか占めない。

【0034】

本発明の脱酸素組成物は、通常の脱酸素組成物では達成し得ない優れた性質を有し得る。ポリマー成分は高量の歪んだ環状アルキレン単位を含み得る（すなわち、高い脱酸素能力を有し得る）。包装用途に好適なフィルムは、ポリマー／遷移金属組成物から直接形成され得る。更に、本発明の組成物は、該組成物が希釈剤ポリマーを含んでいるときでも高量のポリマー脱酸素成分を含み得る。上記したように、前記ポリマーは公知のフィルム形成性ポリマー（例えば、ポリオレフィン）、特にフィルム包装物品を形成する際に通常使用されている半結晶性ポリマーと十分に相容性である。この高い相容性のために、ポリマー及び他の希釈剤ポリマーは任意の比で容易にブレンドされ得る。対照的に、従来使用されている非晶質エチレン不飽和ポリマーではフィルム等に加工（例えば、押出し）するのに適した高含量ブレンドが容易に得られない。本発明の組成物は高速で所望の特性、例えば高い透明性、高い押出量でも少ない表面欠陥等を有するフィルムまたはフィルム層に容易に加工（例えば、押出し）され得る。

【0035】

上記したように、本発明の組成物は脱酸素単層フィルム、多層フィルムの脱酸素層または各種包装用途の他の物品を作成するために使用され得る。単層物品は押出し加工により容易に製造され得る。多層フィルムは、例えば援用により本明細書に含まれる米国特許第5,350,622号明細書及び同第5,329,833号明細書に教示されているように共押出し、コーティング、ラミネーションまたは押出し／ラミネーションを用いて製造される。多層物品の追加の層の少なくとも1つは、約25℃で約 $5.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (約 $500 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm}$) 以下の酸素透過率を有する材料を含み得る。前記酸素バリアー層に通常使用されるポリマーには、ポリ(エチレン／ビニルアルコール)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリアクリロニトリル、PVC、PVDC、PET、高バリアーシリコンまたは酸化アルミニウム層(例えば、 SiO_x)、及びポリアミド(例えば、ナイロン6、MXD6、ナイロン66及び各種アミドコポリマー)が含まれる。(金属ホイル層も酸素バリアー性を与え得る。)他の追加の層には、1つ以上の酸素透過性層が含まれる。1つの好ましい包装構造、特に食品用可撓性パッケージでは、層は(パッケージの外側からパッケージの最内層に向かって)(a)酸素バリアー層、(b)脱酸素層、すなわち上記した脱酸素組成物を含む層、及び任意に(c)酸素透過性層を含む。層(a)の酸素バリアー性をコントロールすると、脱酸素層(b)への酸素進入率を制限して脱酸素能力の消耗率を抑えることによりパッケージの脱酸素寿命が調節される。層(c)の酸素透過率をコントロールすると、脱酸素層(b)の組成に関係なく全構造についての脱酸素率の上限が設定される。これは、パッケージをシールする前の空気の下でのフィルムの取り扱い寿命を延長させるのに役立つ。更に、層(c)は脱酸素層の各成分または副生成物のパッケージの内部への移行に対するバリアーとなり得る。「内部への露出」は、酸素感受性製品が収容されている内部キャビティに直接または(O_2 透過性である層を介して)間接的に接する脱酸素組成物を含む包装物品の一部を指す。更に、層(c)はまた多層フィルムのヒートシール性、透明性及び／または粘着防止性を改善し得る。結合(tie)層のような追加の層を使用することができる。この結合層に通常使

用されるポリマーには例えば無水物官能化ポリオレフィンが含まれる。

【0036】

本発明は、各種製品、化合物、組成物、コーティング等を作成するために使用され得る。2つの好ましい形態は、いずれも食品または非食品を包装するのに有用であるシーリング化合物及び可撓性フィルムである。

【0037】

硬質容器マーケット用ガスケットを製造するためにシーリング化合物を使用することは公知である。大きな広径ガスケットは、通常液体プラスチゾルを用いて作成される。このプラスチゾルは可塑剤中にポリマー粒子を含む高粘性懸濁液である。金属またはプラスチックキャップ、蓋等を製造するには、前記プラスチゾルを容器（例えば、ジャー）の開口部に適用し、適用したプラスチゾルを含む容器をオープンにおいて溶融させてプラスチゾルをガスケットに固化する。こうして、容器の開口部の周囲にガスケットが形成される。

【0038】

より小さなガスケットは、通常ビンの王冠に使用するように作成される。ポリマーメルトは、王冠の全内面に対して冷間成形することにより適用される。PVC及び他のポリマーがこの用途に使用される。

【0039】

プラスチックキャップ用ディスクは、通常ガスケット材料のリボンを取り、ディスクを作り、このディスクをプラスチックキャップに挿入することにより作成される。

【0040】

上記した応用のすべてにおいて、歪んだ環状アルキレン（例えば、シクロペンテン）及び遷移金属触媒を使用することにより、脱酸素反応の望ましくない副生成物を抑制しながら容器の内部環境から酸素を効果的に除去し得る。

【0041】

従って、本発明のガスケットはポリマー組成物、歪んだ環状アルキレン（例えば、シクロペンテン）及び遷移金属触媒を含む。前記ガスケットは金属またはプラスチック製蓋またはクロージャーを硬質または半硬質容器に密着させ、よって

蓋またはクロージャーを容器に密封させる。

【0042】

本発明のガスケット組成物は任意の慣用方法により作製され得、これらの方法には熱可塑性組成物に対する押出コンパウンディング及びプラスチック組成物に対する慣用の混合装置が含まれるが、これらに限定されない。次いで、本発明のガスケット組成物は、冷間成形方法、挿入ディスク、加圧ノズルを介する液体プラスチックの適用とその後のオープンでの固化等を含めた慣用の方法によりガスケットまたは蓋に形成され得る。

【0043】

本発明の方法は、酸素感受性製品を収容しているパッケージキャビティに上記組成物を接することを含む。好ましい実施態様は、本発明組成物の一部として光開始剤を含み、脱酸素を所望の速度で開始させるように前記組成物を含むフィルム、層または物品に放射線を当てることを含む。包装フィルムに通常使用されているポリマーを加熱、加工する際に生ずる放射線（例えば、100～250℃）が脱酸素を誘発しないことが有利である。

【0044】

初期放射線は好ましくは化学線、例えば約200～約750 nm、好ましくは約200～600 nm、最も好ましくは約200～400 nmの波長を有するUVまたは可視光である。少なくとも約1 J/gの放射線、より好ましくは約10～約2,000 J/gの放射線を受容するまで脱酸素組成物を含む層、フィルム等を前記放射線に暴露させることが好ましい。放射線は少なくとも2キログレイ（kG）、好ましくは約10～約100 kGの線量の電子ビーム線であってもよい。他の可能性ある放射線ソースにはイオン化放射線、例えばγ線、X線及びコロナ放電が含まれる。照射期間は複数の因子に依存するが、これらの因子には存在する光開始剤の量及び種類、照射する層の厚さ、介在する層の厚さ及び不透明度、存在する酸化防止剤の量、放射線ソースの波長及び強度が含まれるが、これらに限定されない。

【0045】

脱酸素層または物品を使用するとき、その層または物品の製造中またはその後

に照射を実施し得る。作成した層または物品を酸素感受性製品を包装するために使用するならば、包装の直前、その間またはその後に照射する。均一に照射するために、層または物品が平らなシートの形態にある加工段階で照射することが好ましい。照射開始に関する更なる情報については、援用により本明細書に含まれるとする国際特許出願公開第98/05555号パンフレット及び同第98/05703号パンフレットを参照されたい。

【0046】

特定用途のための所与の脱酸素組成物の脱酸素率及び能力を測定することが有利であり得る。脱酸素率を測定するために、脱酸素剤が密封した容器から特定量の酸素を奪うまでに要した時間を測定する。幾つかの例では、所望の脱酸素組成物を含有するフィルムを酸素含有雰囲気（例えば、通常20.6容量%の O_2 を含有する空気）の気密性密封容器中に置くことにより十分測定することができる。経時的に、容器内の雰囲気のサンプルを抜き取って酸素の残存率(%)を測定する。（通常、測定した脱酸素率は温度及び雰囲気条件により異なる。低い初期酸素含量を有する及び／または低温条件に維持されている雰囲気では、組成物の脱酸素能力及び脱酸素率がより厳密に試験される。特記しない限り、以下の脱酸素率は室温及び1つの空気雰囲気での値である。）活性酸素バリアーが必要な場合、有用な脱酸素率は空气中25℃、1atmで約 0.05 cm^3 —酸素／脱酸素組成物中のポリマーのg／日くらい低くてよい。しかしながら、多くの場合、本発明の組成物は約 $5.8 \times 10^{-6}\text{ cm}^3 / \text{g} \cdot \text{s}$ ($0.5\text{ cm}^3 / \text{g} \cdot \text{日}$)以上、約 $5.8 \times 10^{-5}\text{ cm}^3 / \text{g} \cdot \text{s}$ ($5\text{ cm}^3 / \text{g} \cdot \text{日}$)以上の脱酸素率を有する。更に、本発明の組成物を含むフィルムまたは層は約 $1.2 \times 10^{-4}\text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ ($10\text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$)、場合により約 $2.9 \times 10^{-4}\text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ ($25\text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$)を越える脱酸素率を有し得る。通常、空气中25℃、101kPa (1atm)で測定したとき、活性酸素バリアーとして使用するのに好適であると通常見られるフィルムまたは層は $1.2 \times 10^{-5}\text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ ($1\text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$)くらい低い脱酸素率を有し得る。前記脱酸素率により、前記層はパッケージ内から脱酸素するのに好適となり、活性酸素バリアー用途のために好適となる。

【0047】

本発明の方法を活性酸素バリヤー用途に使用しようとするときには、初期脱酸素活性及び酸素バリヤーにより25℃で約 $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ($1.0 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$)未満の全酸素透過率を与えることが好ましい。前記値が少なくとも2日間超えないような脱酸素能力が好ましい。

【0048】

脱酸素が開始したら、脱酸素組成物、該組成物から形成した層または物品は好ましくはその能力、すなわち脱酸素剤が無効になるまで該脱酸素剤が消費し得る酸素の量まで脱酸素し得る。実際使用する場合には、所与の用途のために必要な能力はパッケージ中に元々存在する酸素の量、脱酸素性の非存在下でのパッケージへの酸素の進入率及びパッケージの所期の貯蔵寿命に依存する。本発明の組成物を含む脱酸素剤を使用する場合、その能力は $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ くらい低くてもよいが、 $50 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上にも達し得る。前記脱酸素剤がフィルムの層中に存在するとき、その層は好ましくは少なくとも約 $9.8 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / \mu\text{m厚}$ ($250 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / \text{ミル}$)、より好ましくは少なくとも $47 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / \mu\text{m厚}$ ($1,200 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / \text{ミル}$)の酸素能力を有する。

【0049】

本発明の組成物はたとえ大量の脱酸素が生じた後でもその物理的特性を実質的に維持するフィルム、層または物品を提供し得ることをが判明した。更に、本発明の組成物は、被包装品に望ましくない味、色及び／または臭いを与える恐れがある副生成物及び／または流出物を有意な量生成しない。

【0050】

本発明の目的及び作用効果を下記実施例に基づいて更に説明する。これらの実施例に記載されている特定物質及びその量並びに他の条件及び詳細は本発明を不当に限定するように使用するべきでない。

【0051】

(実施例)

エチレン-シクロペンテン共重合方法

試薬の精製

無水トルエン（99.8%；Sigma-Aldrich）を5ガロン容量のタンクに移し、アルゴンの散布及び排気／充填サイクルにより脱ガスした。シクロペンテン（96%；Sigma-Aldrich）は、 LiAlH_4 から蒸留して精製し、（予め300℃で4時間か焼した）中性アルミナを通した。エチレン（Air Products；CP等級）は、モレキュラーシーブ（3 Å，4～8メッシュ）及び銅触媒（BASF-R3-11）を含有するカラムを通すことにより精製した。ラセミ体エチレンビス（インデニル）-二塩化ジルコニウム（IV）（ $\text{rac-En(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ ）はAldrichから購入し、そのまま使用した。ポリ（メチルアルミノキサン）（MAO；オランダ国Amersfoortに所在のAkzo Novelから購入，トルエン中10.3重量%のAl）もそのまま使用した。

【0052】

一般的方法

ある量のトルエンをシクロペンテン（通常総溶液～1 L）を含有している試料シリンダーを介してジャケット付き2 L容量のジッパークレーブ反応器に移すことにより重合を実施した。前記系を通気し、短時間（5秒間）排気し、エチレンを反応器に入れた。前記系を設定温度及び圧力で平衡化した。対応量のMAO（Al/Zrモル比を～2000に維持するために2～8 ml）を注入した後、少量の $\text{rac-En(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ （1～10 mg）を乾燥トルエンに溶解し、反応器にシリンジを用いて注入した。反応器圧力を維持するために所要によりエチレンを供給しながら重合を反応速度に応じて0.5～2時間進行させ、反応器を通気し、内容物をメタノール（1 L）及び（ポリマーからアルミニウム残留物を除去するために）2，4-ペンタンジオン（10 ml）を含有する4 L容量のWaringブレンダーに排出することにより重合を停止した。排出した物質を激しく攪拌し、ブフナー漏斗を介して濾過した。ポリマーを真空オープンにおいて60～80℃で乾燥した。通常、ポリマー60～170 gを集めた。場合により、連鎖移動剤である水素（100～300 ml）をコポリマーの分子量を調整するために使用した。水素はエチレンの添加直前に添加した。

【0053】

エチレン-4-ビニルシクロヘキセン-シクロペンテン三元共重合方法試薬の精製

すべての試薬を上記したように精製した。

【0054】

一般的方法

計算量のシクロペンテン及び4-ビニル-1-シクロヘキセンを試料シリンダーを介してジャケット付き2 L容量のジッパークレーブ反応器に導入した。次いで、トルエンを溶液の総量が1 Lとなるように移した。前記系を通気し、短時間（5秒間）排気し、エチレンを反応器に導入した。前記系を設定圧力及び温度で平衡化した。対応量のMAO（Al/Zrモル比を～2000に維持するために）を注入した後、少量のrac-En(Ind)₂ZrCl₂（2.5～5mg）を乾燥トルエンに溶解し、シリンジを用いて反応器に注入した。反応器圧力を維持するために所要によりエチレンを供給しながら重合を反応速度に応じて0.5～2時間進行させ、反応器を通気し、内容物をメタノール（1 L）及び（ポリマーからアルミニウム残留物を除去するために）2,4-ペンタンジオン（10 ml）を含有する4 L容量のWaringブレンダーに排出することにより重合を停止した。排出した物質を激しく攪拌し、プフナー漏斗を介して濾過した。ポリマーを真空オープンにおいて60～80℃で乾燥した。通常、ポリマー90～150 gを集めた。

【0055】

メルトフローインデックスを、CSI MFI-2及び2.16 kg（I2）または10 kg（I10）重量を用いて190℃でASTM D1238に従って測定した。密度は溶融プレスした厚いフィルム（～20ミル）から推定した。前記測定は液相として無水エタノールを用いて密度アダプターを用いて化学天秤で実施した。示差走査熱量分析は10℃/分の加熱速度でNISTインジウム標準を用いて校正したTAインストルメントDSC920で実施した。ガラス転移温度（T_g）は3℃/分の加熱速度及び10ミクロンのオシレーティング振幅でTAインストルメントDMA 2980でtan δとして測定した。¹³C NMR分析はベンゼン-d₆中でBruker AX-400MHz NMR分光

計を用いて実施した。ポリマーの分子量分布は溶媒として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いてゲル透過クロマトグラフィー (GPC; Waters 150C) により148℃で測定した。プレスしたフィルム (～10ミル) の透明度及び曇り度はGardner Haze-gard Plusメーターで測定した。

【0056】

【表1】

表1

エチレン/シクロペンテンコポリマー

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
反応物質					
反応器内のC ₂ H ₄ 圧力(psig)	30	30	20	20	10
シクロペンテン(モル/L)	3.04	3.01	3.28	3.2	3.28
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (mg)	2.00			7.00	3.00
代替触媒(mg)		5.00	10.0		
H ₂ (ml)					
反応条件					
反応温度 (°C)	40	40	75	75	60
反応時間 (分)	140	140	140	90	60
ポリマー生成物					
回収量 (g)	47	75	35	70	60
ルトロ-インテックス (dg/分, I ₂)	非常に低い	非常に低い	6.08	3.19	1.49
I ₁₀ (dg/分)	.001	.002		31.04	17.3
I ₁₀ /I ₂				9.73	11.6
融点 (°C)	119	111	101	99.5	80.0
T _g (°C)					-6.6
シクロペンテン含量(モル%)	1.9		3.5		8.8
M _n (Kg/モル)	75.7	86.4	25.7	28.7	34.3
M _w (Kg/モル)	212	268	50.6	55.9	65.2
多分散性	2.8	3.1	2.0	2.0	1.9
密度 (g/cm ³)	.952	.936		.929	.919
光学特性					
曇り度 (%)		22.3		20.5	18.7

表1 (続き)

	実 施 例				
	6	7	8	9	10
反応物質					
反応器内のC ₂ H ₄ 圧力(psig)	10	10	10	10	10
シクロペンテン(モル/L)	3	2.2	2.47	2.25	1.99
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (mg)	10.0	6.00	2.00	2.00	2.00
代替触媒(mg)					
H ₂ (ml)				300	300
反応条件					
反応温度(°C)	60	60	60	60	60
反応時間(分)	110	130	45	50	40
ポリマー生成物					
回収量(g)	67	75	110.5	121.5	149
ルトロ-インデックス(dg/分, I ₂)	1.45	0.21	0.08	10.8	5.3
I ₁₀ (dg/分)	16.5	3.94	1.12	120	64.2
I ₁₀ /I ₂	11.4	18.8	14	11.1	12.1
融点(°C)	86.7	98.5	91.5	91.5	93.6
T _g (°C)	-6.3	12.3		4.58	3.6
シクロペンテン含量(モル%)			6.9		4.5
M _n (Kg/モル)	31	40.4	48.7	14.6	15.7
M _w (Kg/モル)	59	77.9	99.6	79.7	54.5
多分散性	1.9	1.9	2.0	3.4	3.5
密度(g/cm ³)		.929	.924	.925	.925
光学特性					
曇り度(%)	14.7	14.6	—	18.4	19.2

表1 (続き)

	実 施 例				
	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
反応物質					
反応器内のC ₂ H ₄ 圧力(psig)	10	10	10	10	10
シクロペンテン(モル/L)	2.13	1.34	3.32	3.62	4.5
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (mg)	2.00	1.50	2.00	2.00	2.00
代替触媒(mg)					
H ₂ (ml)	100	200			
反応条件					
反応温度 (°C)	60	60	60	50	50
反応時間 (分)	30	35	40	40	120
ポリマー生成物					
回収量 (g)	125	123	135	122	134
メルトインデックス (dg/分, I ₂)	0.97	12.8	6.3	0.61	2.45
I ₁₀ (dg/分)	14.3		67.6	8.4	26.4
I ₁₀ /I ₂	14.7		10.7	13.8	10.8
融点 (°C)	97.9	106	68.9	67.8	61.6
T _g (°C)				-11	-12
シクロペンテン含量(モル%)		2.4	11.2		11.8
M _n (Kg/モル)	30.5	19.8	25.5	37.5	34.6
M _w (Kg/モル)	69.7	49	51	73.5	64.5
多分散性	2.3	2.5	2.0	2.0	1.9
密度 (g/cm ³)	.928	.93	.918	.918	.916
光学特性					
曇り度 (%)	18.2		20.2		16.4

表1 (続き)

	実 施 例		
	16	17	18
反応物質			
反応器内のC ₂ H ₄ 圧力(psig)	10	4	10
シクロペンテン(モル/L)	6.38	7.85	ニト
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (mg)	4.00	3.00	4.00
代替触媒(mg)			
H ₂ (ml)			
反応条件			
反応温度(°C)	45	40	35
反応時間(分)	40	120	60
ポリマー生成物			
回収量(g)	175	110	110
メルトフローインデックス(dg/分, I ₂)	0.7	非常に高い	11.5
I ₁₀ (dg/分)	9.5		
I ₁₀ /I ₂	13.6		
融点(°C)	非晶質		
T _g (°C)			-16
シクロペンテン含量(モル%)	15.7		24.1
M _n (Kg/モル)	42.5		32.6
M _w (Kg/モル)	84.9		60
多分散性	2.0		1.8
密度(g/cm ³)	.917		.919
光学特性			
曇り度(%)	56.3		91

表2

エチレン/シクロペンテン/4-ビニルシクロヘキセン

ターポリマー

	実施例				
	19	20	21	22	23
反応物質					
反応器内のC ₂ H ₄ 圧力(psig)	10	10	10	10	10
シクロペンテン(モル/L)	2.09	1.04	3.09	2.09	1.47
4-ビニルシクロヘキセン(モル/L)	2.08	2.96	2.23	2.22	2.25
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (mg)	7.00	2.50	5.00	5.00	5.00
Al濃度(重量%)	.106	.037	.076	.076	.076
反応条件					
反応温度(°C)	60	60	60	50	60
反応時間(分)	135	30	110	130	25
ポリマー生成物					
回収量(g)	101	122	175	94	144
ルトロ-インデックス(dg/分, I ₂)	2.92	5.62	高	0.52	11.6
I ₁₀ (dg/分)	28.1	55.8		7.37	
I ₁₀ /I ₂	9.6	9.9		14.2	
融点(°C)	83.9	63.7	非晶質	76.4	61.9
T _g (°C)		-9.8			
シクロペンテン含量(モル%)	3.6	3.3		3.5	4.4
4-ビニルシクロヘキセン含量(モル%)	3.8	7.9		4.4	7.7
M _n (Kg/モル)	33.5	30.5		40.8	26.2
M _w (Kg/モル)	64.4	60.9		84	56
多分散性	1.9	2		2.1	2.1
密度(g/cm ³)	.926	.923		.924	.925

表2 (続き)

	実 施 例				
	2 4	2 5	2 6	2 7	2 8
反応物質					
反応器内のC ₂ H ₄ 圧力(psig)	10	10	10	10	10
シクロペンテン(モル/L)	1.03	2.57	2.4	2.51	2.49
4-ビニルシクロヘキセン(モル/L)	2.15	2.17	2.9	1.52	1.03
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (mg)	2.50	5.00	5.00	5.00	5.00
Al濃度(重量%)	0.36	.074	.074	.075	.075
反応条件					
反応温度(°C)	60	50	50	50	50
反応時間(分)	30	90	50	90	30
ポリマー生成物					
回収量(g)	126	107	139	117	112
ルトフローインデックス(dg/分, I ₂)	0.61	2.58	16.7	1.22	0.14
I ₁₀ (dg/分)	5.01	26.5		14.3	2.7
I ₁₀ /I ₂	15.6	10.3		11.7	19.3
融点(°C)	81.3	64.5	非晶質	67.1	77.4
T _g (°C)		-9.8			-8.9
シクロペンテン含量(モル%)	2.7	5	6	5.8	6
4-ビニルシクロヘキセン含量(モル%)	5.9	4.8	8.2	3.9	2.8
M _n (Kg/モル)	35	32.2	28.3	34.4	44.3
M _w (Kg/モル)	74	64.9	53.8	72.7	93.6
多分散性	2.1	2.0	1.9	2.1	2.1
密度(g/cm ³)	.921	.926	.922	.923	.919

【0057】

比較例29

6. 5モル%の4-ビニルシクロヘキセンを含有するエチレン/4-ビニルシクロヘキセンコポリマーを重合した。

【0058】

比較例30

1. 2モル%の3(4)-メチルスチレン及び3.4モル%の4-ビニルシクロヘキセンを含有するエチレン/メチルスチレン/4-ビニルシクロヘキセンターポリマーを重合した。

【0059】

比較例31

29重量%のスチレンを含有し、テキサス州ヒューストンに所在のDexco

PolymersからVector (商標) 8508の商標で販売されているスチレン-ブタジエーン-ストレン (SBS) トリブロックコポリマーを入手した。

【0060】

実施例5、10、12、14、15、20、25及び28並びに比較例29及び30のポリマーを、1,000 ppmのネオデカノエート塩由来のTen-Cen (商標) コバルト (II) 金属 (CoNDA) (オハイン州クレーバーランドに所在のOMG Inc.) 及び1,000 ppmの4,4'-ジメチルベンゾフェノン (DMBP) (ニューハンプシャー州Windhamに所在のLancaster Synthesis Inc.) と窒素パージ下で溶融混合した。プレスされたブラックが形成され、UVA (1170 mJ/cm^2) 及びUVC (800 mJ/cm^2) を一緒に用いて約90秒間トリガーした。総表面積が約 200 cm^2 ($10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ で、 100 cm^2 /面) のブラックを冷却ヘッドスペース捕集試験 (refrigerated headspace scavenging test) 及び平行室温試験を用いて調べた。冷却ヘッドスペース試験のために、ブラックを窒素約99%及び酸素1%の混合物の雰囲気 300 cm^3 を収容しているバリヤー袋に入れた。室温試験のために、ブラックを空気 (窒素中20.6%酸素) 300 cm^3 を収容しているバリヤー袋に入れた。袋の酸素含量%を2または3週間のトライアル中周期的にMOCON (商標) LC700F酸素アナライザー (ミネソタ州ミネアポリスに所在のMOCON Corp.) を用いて分析した。結果を下表3に示す。

【0061】

【表2】

表3

脱酸素データ（室温／酸素％）

時間 (日)	ポリマーからのブラック								
	実 施 例								比較例
	5	10	12	14	15	20	25	28	
0	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6
1	16.3	19.1	20.4	19.9	19.8	15.2	14.2	14.1	18.7
4	9.6	14.5	17.9	18.9	18.9	—	—	—	12.9
6	—	—	—	—	—	7.9	6.6	6.2	—
7	5.5	10.7	14.6	16.2	16.4	—	—	—	9.7
10	—	—	—	—	—	4.3	5.5	4.0	—
14	—	—	—	7.2	8.4	3.3	2.3	2.1	—
21	—	—	—	1.3	1.9	2.1	1.4	1.2	—

表4

脱酸素データ（低温／酸素％）

時間 (日)	ポリマーからのブラック									
	実 施 例								比較例	
	5	10	12	14	15	20	25	28	29	30
0	1.05	1.15	1.12	1.13	1.17	1.09	1.09	1.12	1.12	1.10
1	0.61	0.94	1.10	1.02	1.04	0.60	0.62	0.52	0.91	1.09
3	—	—	—	—	—	0.23	0.34	0.16	—	—
4	0.36	0.79	1.11	0.56	0.64	—	—	—	0.43	1.03
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0.25	0.66	1.12	0.33	0.36	0.08	0.07	0.04	0.23	0.77
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	0.06	0.06	0.06	0.05	0.03	0.10	—
21	—	—	—	0.04	0.03	—	—	—	0.06	0.09

【0062】

本発明のポリマー成分のポリマーに関して、上表のデータは、下表5に示すように $\text{cm}^3 \text{O}_2 / \text{m}^2 / \text{日}$ の単位を有する平均率及び瞬間率に換算される。特記しない限り、すべての平均率は4日間の脱酸素結果である。

【0063】

【表3】

表5

実施例	低 温		室 温	
	平均率	瞬間率	平均率	瞬間率
5	25.4	64	403	621
10	13.2	30	223	225
12	0	0	87.7	110
14	21.4	24	123	185
15	19.9	23	116	168
20	45.6	74	88 (6日)	832
25	39.8	71	350 (6日)	986
28	50.9	91	360 (6日)	1001

【0064】

本発明のポリマー成分を、官能的に重要な副生成物の生成傾向について従来のポリマーと比較した。使用した方法は、嗅覚測定法（s n i f f）ポート及び同時質量スペクトル検出（G.C/O/M S D）を備えたガスクロマトグラフィーであった。上記のように製造した脱酸素フィルムはバリアーパウチ中に封止した空気雰囲気において高い（及び同等の）程度で酸化され得た。約0.02gのフィルム試料を直接脱熱装置を用いて200℃に加熱した。揮発物をGC入口で極低温トラップし、次いで分析した。官能応答を引き出す各揮発性成分の臭いの種類は嗅覚ポートで人が同定した。この分析のために選択したE-C Pポリマーは上記実施例14のものであった。従来公知のスチレン-ブタジエンスチレン（S B S）ターポリマー（比較例31）及び比較例29のポリマーと比較した。臭いの種類及び保持時間を各ポリマー毎に下表に示す。

【0065】

【表4】

表 6
臭いの種類及び保持時間

S B S		E V C H 比較例 2 9		E C P 実施例 1 4	
時間	種類	時間	種類	時間	種類
2.6	アーモンド	2.6	アーモンド	2.4	アルデヒド
5.2	溶媒	3.3	酸っぱい	2.6	甘い
5.5	悪臭	5.3	グリーン	3.2	酸っぱい
6.4	非常に不快	6.8	やや不快	4.4	不快
6.7	甘い	7.1	アルコール	4.8	溶媒
7.0	ひどい悪臭	8.4	アルデヒド	5.1	溶媒
7.3	非常に不快	9.4	ナッツ様	7.1	“エン”
8.3	溶媒	9.6	ナッツ様	7.3	甘い
9.4	スパイシー	9.9	アルデヒド	7.9	ほのかな
9.6	ナッツ様	10.7	アルデヒド	8.4	ほのかな
9.7	スパイシー	12.0	刺激的	9.4	焦げた
10.0	キュウリ	12.2	ナッツ様	9.5	ナッツ様
10.1	悪臭			9.6	ナッツ様
10.3	溶媒			10.2	溶媒

【0066】

この種のスクリーニング試験で、保持時間が約10分以上の成分は嗅覚上に殆ど問題ないことが判明した。有意な臭い移りを最も起こしそうな成分は約3～8分の保持時間を有する許容できない臭いの種類のものではあった。この点で、E C P及びE V C Hは従来のS B S材料に比して若干有利である。

【0067】

本発明を好ましい実施態様に関連して説明してきたが、当業者が容易に理解されるように本発明の原理及び範囲を逸脱することなく改変及び変更を実施し得ることを理解すべきである。従って、前記改変は本発明の範囲内で実施され得る。

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月28日(2002. 2. 28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレンと環当たり10未満の炭素原子を有する歪んだ環状アルキレンとの飽和コポリマーの少なくとも1つと、(b) 周期表の第1、第2もしくは第3遷移元素系列から選択される遷移金属を含む遷移金属触媒との混合物を含んでなる、脱酸素に適した組成物。

【請求項2】 少なくとも一つの層を有する硬質、半硬質またはフィルム物品の形態の包装物品であって、前記の少なくとも一つの層は前記包装物品の内部キャビティに向いており、前記の少なくとも一層は請求の範囲第1項に記載の組成物を含むブレンドから形成されることを特徴とする、前記包装物品。

【請求項3】 (a) (i) エチレンと環当たり10未満の炭素原子を有する歪んだ環状アルキレンの飽和コポリマーの少なくとも1つと、(ii) 周期表の第1、第2もしくは第3遷移元素系列から選択される遷移金属を含む遷移金属触媒との混合物を含む、少なくとも一つの層を有するフィルムを供給する工程

(b) フィルムを200～750nmの波長を有する化学線または少なくとも約2キログレイの電子ビームに晒す工程；及び

(c) 酸素感受性の製造物をフィルムで形成されたコンテナの内部に置く工程を含む、酸素感受性の製品を包装する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PC1/US 00/17554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A23L3/3436 A23L3/28 A23L3/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 16824 A (GAUTHIER WILLIAM JOHN ;CRYOVAC INC (US); SPEER DREW VE (US)) 8 April 1999 (1999-04-08) page 11, line 25 -page 12, line 15; claims; examples page 10, line 14 -page 11, line 9 page 6, line 15 -page 7, line 27	1-12, 14-26
A	US 5 425 896 A (SPEER DREW V ET AL) 20 June 1995 (1995-06-20)	
A	WO 94 07944 A (GRACE W R & CO) 14 April 1994 (1994-04-14) page 10, line 25 -page 11, line 20; claims	1-26
A	EP 0 854 166 A (GRACE W R & CO) 22 July 1998 (1998-07-22) the whole document	1-26
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2000

Date of mailing of the international search report

17/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Guyon, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 00/17554

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 05703 A (FEEHLEY WILLIAM A ; MIRANDA NATHANAEEL R (US); GRACE W R & CO (US);) 12 February 1998 (1998-02-12)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Patent Application No.

PCT/US 00/17554

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9916824 A	08-04-1999	US 5981676 A	09-11-1999
		AU 9775698 A	23-04-1999
		EP 1023386 A	02-08-2000
US 5425896 A	20-06-1995	US 5211875 A	18-05-1993
		US 5498364 A	12-03-1996
		AT 183533 T	15-09-1999
		AU 650140 B	09-06-1994
		AU 1811192 A	07-01-1993
		AU 659773 B	25-05-1995
		AU 5930594 A	16-06-1994
		BR 9202401 A	26-01-1993
		CA 2071079 A	28-12-1992
		CZ 9201971 A	13-01-1993
		DE 69229817 D	23-09-1999
		DE 69229817 T	25-05-2000
		EP 0520257 A	30-12-1992
		ES 2137936 T	01-01-2000
		FI 922969 A	28-12-1992
		HU 66841 A, B	30-01-1995
		IL 102160 A	27-11-1995
		JP 5194949 A	03-08-1993
		MX 9203389 A	01-12-1992
		NO 922537 A	28-12-1992
		NZ 243077 A	27-09-1993
		PL 175843 B	26-02-1999
		PL 172392 B	30-09-1997
		SK 197192 A	07-09-1994
		RU 2093441 C	20-10-1997
		ZA 9204349 A	24-02-1993
WO 9407944 A	14-04-1994	US 5399289 A	21-03-1995
		AT 176263 T	15-02-1999
		AU 673011 B	24-10-1996
		AU 5140393 A	26-04-1994
		BR 9307156 A	30-03-1999
		DE 69323319 D	11-03-1999
		DE 69323319 T	02-06-1999
		EP 0662986 A	19-07-1995
		EP 0854166 A	22-07-1998
		ES 2128439 T	16-05-1999
		FI 951538 A	23-05-1995
		GR 3029971 T	30-07-1999
		IL 107136 A	13-07-1997
		JP 3064420 B	12-07-2000
		JP 8502306 T	12-03-1996
		NZ 256614 A	20-12-1996
EP 0854166 A	22-07-1998	US 5399289 A	21-03-1995
		AT 176263 T	15-02-1999
		AU 673011 B	24-10-1996
		AU 5140393 A	26-04-1994
		BR 9307156 A	30-03-1999
		DE 69323319 D	11-03-1999
		DE 69323319 T	02-06-1999
		EP 0662986 A	19-07-1995
		ES 2128439 T	16-05-1999
		FI 951538 A	23-05-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family entered July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 00/17554

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0854166 A		GR 3029971 T	30-07-1999
		IL 107136 A	13-07-1997
		JP 3064420 B	12-07-2000
		JP 8502306 T	12-03-1996
		NZ 256614 A	20-12-1996
		WO 9407944 A	14-04-1994
WO 9805703 A	12-02-1998	AU 3819897 A	25-02-1998
		BR 9711016 A	17-08-1999
		EP 0915930 A	19-05-1999

Form PCT/ISA210 (patent family entered (July 1992))

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 スピア, ドルー・ブイ

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・

29681、シンプソンビル、イングリツシ

ユ・オーク・ロード・204

Fターム(参考) 3E067 AA11 AB01 AB26 BA01A

BA11A BB14A CA06 EE25

EE32 EE33 FA01 FC01

3E086 AB01 AD01 BA04 BA15 BA35

BB05 CA01

4B021 MC04 MK02 MK08 MK16 MP08

4F100 AB01A AK02A AK02J AK04A

AK04J AK80 AL01A AT00A

BA01 BA02 BA03 BA04 BA05

BA07 CA30A DA01 EJ52

GB15 GB16 GB23 JD03 JD03A

JK12A JL08A YY00A